

?S PN=JP 8148783

S5 1 PN=JP 8148783

?T S5/5

5/5/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010830129

WPI Acc No: 1996-327081/199633

XRAM Acc No: C96-103803

XRPX Acc No: N96-275589

Copper paste for multilayered wiring board mfr. - is printed on green sheet containing crystalline glass powder, alumina powder, organic manganese oxide and zinc oxide, having good bonding strength and solder wetting properties

Patent Assignee: KYOCERA CORP (KYOC )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8148783	A	19960607	JP 94290072	A	19941124	199633 B

Priority Applications (No Type Date): JP 94290072 A 19941124

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8148783	A	5	H05K-001/09	

Abstract (Basic): JP 8148783 A

The copper paste includes amorphous silicon dioxide, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and RO where RO is alkaline earth metal oxide in the range of about 1 - 4.5 volume parts.

The copper paste is printed on a green sheet which consists of crystalline glass powder, alumina powder and organic manganese oxide and zinc oxide. Multiple green sheets are layered and the whole set up is baked in nitrogen atmosphere.

ADVANTAGE - Excels in plate processing and solder wetting efficiency. Increases bonding strength. Improves mounting reliability of component. Prevents increase in ON resistance.

Dwg.0/0

Title Terms: COPPER; PASTE; MULTILAYER; WIRE; BOARD; MANUFACTURE; PRINT; GREEN; SHEET; CONTAIN; CRYSTAL; GLASS; POWDER; ALUMINA; POWDER; ORGANIC; MANGANESE; OXIDE; ZINC; OXIDE; BOND; STRENGTH; SOLDER; WET; PROPERTIES

Derwent Class: L03; V04; X12

International Patent Class (Main): H05K-001/09

International Patent Class (Additional): H05K-003/46

File Segment: CPI; EPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-148783

(43) 公開日 平成8年(1996)6月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 1/09	A	7726-4E		
3/46	H	6921-4E		
	T	6921-4E		

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平6-290072
(22) 出願日	平成6年(1994)11月24日

(71) 出願人	000006633 京セラ株式会社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22
(72) 発明者	濱野 智 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
(72) 発明者	鬼谷 正光 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
(72) 発明者	小長 智美 鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅ペーストおよび多層配線基板の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 メッキ処理性、半田濡れ性に優れ、接着強度が高く、かつ導通抵抗を低減できる銅ペーストおよび多層配線基板の製造方法を提供する。

【構成】 銅粉末100体積部に対して、非結晶性のSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO (RO: アルカリ土類金属酸化物) 系ガラス粉末を1~4.5体積部含有してなるものである。このような銅ペーストを、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-ZnO系の結晶性ガラス粉末とアルミナ粉末と有機成分からなるグリーンシートに印刷し、該グリーンシートを複数積層し、窒素雰囲気中で焼成する方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】銅粉末100体積部に対して、非結晶性の $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{RO}$  (RO: アルカリ土類金属酸化物)系ガラス粉末を1~4.5体積部含有してなることを特徴とする銅ペースト。

【請求項2】銅粉末100体積部に対して、非結晶性の $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{RO}$  (RO: アルカリ土類金属酸化物)系ガラス粉末を1~4.5体積部含有する銅ペーストを、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{ZnO}$ 系の結晶性ガラス粉末とアルミナ粉末と有機成分からなるグリーンシートに印刷し、該グリーンシートを複数積層し、窒素雰囲気中で焼成することを特徴とする多層配線基板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガラスセラミック材料と同時焼成が可能な銅ペースト及びそれを用いた多層配線基板の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】半導体素子などを搭載するための基板としては、従来からアルミナなどのセラミック材料が用いられているが、最近に至り、アルミナに比較して誘電率が低く、かつ、焼成温度が低い低抵抗の導体、例えばCu, Au, Agにより配線を形成できるなどの点で優れていることから、特に回路の高集積化の要求に適用することのできる基板材料としてガラスセラミックが注目されている。このガラスセラミックは、近年では通信分野で使用する基板材料として、特に低抵抗の配線を形成できるという点から注目されている。

【0003】従来、ガラスセラミック基板は以下のようにして製造される。即ち、先ず、ガラスセラミック原料と有機バインダーからなるグリーンシートに穴開けしてスルーホールを形成し、このスルーホールに導体ペーストを充填する。次に、このシートの所定位置に導体ペーストをプリントして導体パターンを形成し、これらのグリーンシートを位置合わせして加圧積層した後、該積層体を加熱して脱バインダー及び焼成を行い、ガラスセラミック多層配線基板が得られる。

【0004】ところで、従来、ガラスセラミック材料と同時焼成が可能な銅ペーストとして、特開昭63-174203号公報、特開平1-201996号公報には、添加物として非晶質シリカ、あるいはMgO等のセラミック粉末を用いた銅ペーストが開示されている。

【0005】しかしながら、銅ペーストにセラミック粉末を添加した場合は、焼成後の銅メタライズの表面状態が粗となりメッキ処理や半田濡れ性に問題が生じていた。

【0006】この問題を解決するために、特開平5-243700号公報では、700℃以上の温度で熔融するガラス粉末を5~24体積%の割合で銅粉末と混合した

銅ペーストが開示されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、特開平5-243700号公報に開示された銅ペーストでは、銅粉末へのガラス粉末の混合比が最も少ない5体積%の場合でも、添加したガラス粉末が焼成後の銅メタライズ表面に残存し、メッキ処理や半田濡れ性に問題が生じるという問題があった。

【0008】また、通信分野などの高周波数域(1~3GHz)で使用する場合に、配線導体の抵抗値が特に問題となることから、銅以外の無機物等の添加物を極力低減する必要があった。

【0009】さらに、銅ペーストに添加するガラス粉末が、グリーンシートに含まれる絶縁層のガラス粉末よりもガラス粉末単独での焼結終了温度が非常に高い場合は、たとえ銅ペーストに添加するガラス粉末の熔融開始温度(焼結開始温度)が700℃以上であっても、銅粒子の焼結不良により導通抵抗値が増加するという問題があった。

【0010】さらにまた、銅ペーストに添加するガラス粉末が結晶性のものである場合は、その軟化挙動にもよるが、焼成時に結晶化することにより銅粒子の焼結を妨げ、導通抵抗値が増加するという問題があった。

## 【0011】

【問題点を解決するための手段】本発明者等は、上記の問題点を解決するために鋭意検討した結果、銅粉末100体積部に対して、非結晶性の $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{RO}$ 系ガラス粉末を1~4.5体積部含有する銅ペーストを、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{ZnO}$ 系の結晶性ガラス粉末とアルミナ粉末と有機成分からなるグリーンシートに印刷し、該グリーンシートを複数積層し、焼成することにより、メッキ処理性、半田濡れ性に優れ、接着強度が高く、かつ導通抵抗の増大を防止できることを見出し、本発明に至った。

【0012】本発明の銅ペーストは、銅粉末100体積部に対して、非結晶性の $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{RO}$  (RO: アルカリ土類金属酸化物)系ガラス粉末を1~4.5体積部含有してなるものである。

【0013】本発明では、ガラスセラミック絶縁層の材料として結晶性ガラスとアルミナからなるものを用いることにより、結晶性ガラスが焼成時に結晶化し、これにより絶縁層の抗折強度を高くでき、この結果、ガラスセラミック材料に焼き付けられる銅メタライズの接着強度を向上させることができる。

【0014】ガラスセラミックからなる絶縁層には、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{ZnO}$ 系結晶性ガラスとアルミナからなるガラスセラミック原料を含むグリーンシートを用いる。グリーンシートのバインダーには窒素雰囲気下での熱分解性に優れたアクリル系樹脂、具体的にはメタクリル酸イソブチル等を用いる。

【0015】これらのバインダーは、固形分で前記のガラスセラミック粉末100重量部に対して8~20重量部の割合で添加される。また、可塑剤にはフタル酸ジブチル等を、溶剤にはトルエン等を用いることができる。

【0016】本発明の銅ペーストにおいて用いられる銅粉末は、平均粒径が3~8 $\mu\text{m}$  (BET法による比表面積が0.1~0.6 $\text{m}^2/\text{g}$ )、好ましくは平均粒径が4~7 $\mu\text{m}$  (比表面積が0.2~0.3 $\text{m}^2/\text{g}$ )の球状粒子である。このような低比表面積の銅粉末は、焼成雰囲気にもよるが、400~650℃といった低温での急激な焼結を抑制できるため、銅ペーストにガラス粉末を添加しなくてもガラスセラミック基板の反りを制御できるのである。しかし、ガラス粉末を無添加の場合は、焼成後における銅メタライズの初期の接着強度は高いが、NiメッキやAuメッキを施した後にはメッキ厚みと共に接着強度が低下する。この際の銅メタライズの剥がれ状態は、銅メタライズとガラスセラミック磁器との界面剥がれが多く、界面での接着強度が低いものと考えられる。

【0017】銅メタライズとガラスセラミック磁器との界面における接着強度を向上させるために、本発明では、銅ペーストにガラス粉末を添加する。添加するガラス粉末は、上述の理由により非結晶性のものであり、その焼成収縮挙動はガラスセラミック絶縁層に用いる結晶性ガラスと同様であり、具体的には、ガラス粉末単独での焼成収縮開始温度及び焼結終了温度が $\pm 30^\circ\text{C}$ の範囲で一致するものを用いる。これより、本発明の銅ペーストに使用するガラス粉末は、ガラスセラミック絶縁層に使用する $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{ZnO}$ 系結晶性ガラスと同様の焼成収縮挙動を示す $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{RO}$  (RO:アルカリ土類金属酸化物)系ガラスを用いる。

【0018】非結晶性の $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{RO}$ 系ガラス粉末に用いられるアルカリ土類金属酸化物としては、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 等があり、この非結晶性のガラスとしては、例えば、 $\text{SiO}_2$  50~65重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  15~20重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  2~5重量%、アルカリ土類金属酸化物20~25重量%が軟化挙動の点から望ましい。

【0019】非結晶性の $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{RO}$ 系ガラス粉末を、銅粉末100体積部に対して1~4.5体積部含有させたのは、非結晶性の $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{RO}$ 系ガラス粉末が1体積部よりも少ない場合には、Niメッキ処理を施した後の銅メタライズの接着強度の低下が著しくなるからであり、また、4.5体積部を越えると焼成後の銅メタライズ表面に添加したガラスが局在することにより、Niメッキ膜が載らない部分が生じるからである。ガラス添加量は、銅粉末100体積部に対して2~3.5体積部であることが望ましい。尚、このような少量のガラス粉末

を、銅ペースト中で銅粉末の周囲に均一に分散させることが必要である。このため、添加するガラス粉末の粒径は2 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは1.5 $\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。

【0020】銅ペーストに用いるビヒクル中のバインダーには、窒素雰囲気中での熱分解性に優れたメタクリル酸樹脂、具体的には、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ノルマルブチル等を用いる。また、ビヒクルの溶剤には、ブチルカルビトールアセテート、ジブチルフタレート、 $\alpha$ テルピネオール等を用いる。

【0021】本発明の多層配線基板の製造方法は、銅粉末100体積部に対して、非結晶性の $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{ZnO}$ 系結晶性ガラス粉末とアルミナ粉末と有機成分からなるグリーンシートに印刷し、該グリーンシートを複数積層し、窒素雰囲気中で焼成する方法である。

【0022】即ち、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{ZnO}$ 系結晶性ガラスとアルミナとを含有するガラスセラミック原料に、バインダー、可塑剤、溶剤を混合してなるグリーンシートの表面の所定位置に、上記した本発明の銅ペーストを印刷して導体パターンを形成した後、該複数のグリーンシートを位置合わせして加圧積層する。

【0023】この積層体を300~500℃の水蒸気を含んだ窒素雰囲気中で熱処理し、グリーンシートおよび銅ペースト中のバインダー、可塑剤、溶剤を分解除去する。

【0024】その後、温度を700~800℃に上げシート及び銅ペースト中の残留炭素を除去する。この時の温度が700℃より低いと残留する炭素を効率良く除去できず、焼成後の基板中に炭素が残存し、また、800℃より高いと焼成収縮による基板の緻密化が進行しすぎて基板内部に未分解の炭素が残存し、基板の色調不良や絶縁不良が発生する。

【0025】その後、乾燥窒素雰囲気中、900~1050℃の温度で焼成することにより、ガラスセラミック多層配線基板を形成することができる。

【0026】

【作用】 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{ZnO}$ 系結晶性ガラスとアルミナからなるガラスセラミック材料と同時焼成するための銅ペーストとして、銅粉末100体積部に対して1~4.5体積部の非結晶性の $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{RO}$ 系ガラス粉末を含有する銅ペーストを用いることにより、メッキ処理性、半田濡れ性に優れ、接着強度が高く、かつ導通抵抗の増大を防止することができる。

【0027】

【実施例】 $\text{SiO}_2$ :44重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :28重



量%、 $MgO$ ：11重量%、 $ZnO$ ：8重量%、 $B_2O_3$ ：9重量%の組成を有する結晶性ガラス粉末75重量%と、アルミナ粉末25重量%からなるガラスセラミック原料粉末（焼結開始温度：750℃、焼結終了温度：900℃）に対して、有機バインダーとしてメタクリル酸イソブチル樹脂を固形分で12重量%、可塑剤としてフタル酸ジブチルを8重量%添加し、トルエンを溶媒としてボールミルにより40時間混合し、スラリーを調整した。

【0028】得られたスラリーをドクターブレード法により厚さ0.2mmのグリーンシートに成形した。このグリーンシート上に、平均粒径5 $\mu m$ 、BET法による比表面積が0.2m<sup>2</sup>/gの銅粉末100体積部に対して、表1に示すガラス添加量の銅ペーストを印刷したものを10枚加圧積層した成形体を作製した。添加ガラスの組成は、 $SiO_2$ ：57重量%、 $Al_2O_3$ ：17重量%、( $MgO+CaO+SrO+BaO$ )：22重量%、 $B_2O_3$ ：4重量%であり、ガラス粉末単独での焼結開始温度はガラスセラミック材料に使用する結晶性ガラスと同じ750℃であり、焼結終了温度は890℃である。銅ペーストのバインダーにはメタクリル酸イソブチルを、溶剤にはブチルカルビトールアセテート及びジブチルフタレートの混合溶液を用いた。銅ペースト中のバインダー量は銅粉末100重量部に対して3重量部とした。

【0029】成形体中の有機成分（バインダー、可塑剤等）を分解除去するために水蒸気を含んだ窒素雰囲気中で730℃×3hの熱処理を行い成形体中の残留炭素量を200ppm以下に低減した後、雰囲気を乾燥窒素に切り替え1000℃×1hの焼成を行い銅配線のガラスセラミック基板を得た。

【0030】そして、銅メタライズの接着強度、メッキ処理性、導通抵抗を測定した。ここで、銅メタライズの接着強度の測定は、焼成後の形状が2mm $\phi$ となるパターンを作製し、焼成後及びNi-Auメッキ後の2mm $\phi$ のパターンにリード線を半田で接合し、銅メタライズ表面に対して垂直方向に引っ張り速度20mm/minの条件で行った。

【0031】半田濡れ性に関しては、銅メタライズの接着強度測定用試料においてメッキ後（Niメッキ：2.5 $\mu m$ 、Auメッキ：0.1 $\mu m$ ）の半田濡れ部の目視による評価を行った。

【0032】メッキ処理性に関しては、無電解Niメッキを2.5 $\mu m$ 施した後のメッキ膜表面をSEM観察し、評価した。

【0033】導通抵抗に関しては、焼成後の形状が100 $\mu m$ 幅、15 $\mu m$ 厚のライン状パターンにおいて測定した。これらの結果を表1に記載する。

【0034】

【表1】

試料 No.	銅粉末 (体積部)	ガラス粉末 (体積部)	接着強度 (k g/mm <sup>2</sup> )				剥がれ 状態	メッキ 処理性	シート 抵抗  mΩ/□
			初期 メッキ 無し	メッキ厚み (μm)					
				Ni:0.5 Au:0.1	Ni:1.0 Au:0.1	Ni:2.5 Au:0.1	Ni:2.5 Au:0.1		
* 1	100	0	3.0	2.9	2.8	1.6	B	良	1.5
2	100	1.0	3.0	3.0	2.9	2.2	A	良	1.6
3	100	2.0	3.1	3.0	2.9	2.9	A	良	1.7
4	100	3.5	3.0	2.9	2.9	3.0	A	良	1.8
5	100	4.5	3.0	3.0	3.0	2.9	A	良	2.0
* 6	100	5.0	3.1	2.9	3.0	3.0	A	不良	2.4
* 7	100	3.0	3.1	3.0	2.9	2.8	A	不良	2.7

\*印は、本発明の範囲外の試料を示す。

剥かれ状態におけるAは磁器破壊、Bは磁器/メタライズ界面剥がれを示す。

試料No. 7はガラス粉末として結晶性ガラスを用いた。

【0035】この表1より、本発明の銅ペーストでは、メッキ処理性、半田濡れ性に優れ、接着強度が高く、かつ導通抵抗を2.0mΩ/□以下であることが判る。

【0036】尚、表1における試料No. 7は、ガラス粉末としてSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-ZnO系結晶性ガラスを用いた場合である。

【0037】

【発明の効果】以上、詳述したように、本発明によれば、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-ZnO系結晶性ガラスとアルミナからなるガラスセラミック材料と同時焼成するための銅ペーストとして、銅粉末10

0体積部に対して1~4.5体積部の非結晶性のSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO系ガラス粉末を含有する銅ペーストを用いることにより、メッキ処理性、半田濡れ性に優れ、接着強度が高く、かつ導通抵抗の増大を防止することができる。

【0038】また、銅ペースト中のガラスの焼成収縮挙動をガラスセラミック材料のそれに合わせ、かつ、ガラス添加量を低減することによりNi-Auメッキ後も高い接着強度を有する銅メタライズを形成できるため、実装部品の接合信頼性を高めることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 乙丸 秀和

鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内